Ueber einige

Imidoderivate des Antipyrins

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Erich Gunkel

aus Eilenburg

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1902.

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

MEINEN VERSTORBENEN

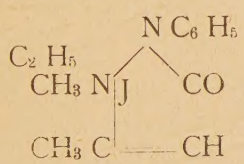
ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0110

Einleitung.

Durch die Untersuchungen Knorr's[1] im Jahre 1896 schien die Konstitution des Antipyrins aufgeklärt. Knorr untersuchte speziell die Jodalkylanlagerung an Antipyrin und fand, dass sich dabei nicht quaternäre Jodide, sondern Abkömmlinge von den Methyläthern des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazols bildeten. Es zeigte sich, dass das Jodmethylat des 1-Phenyl-2-Äthyl-3-Methyl-5-Pyrazolons dem Jodäthylat des Antipyrins isomer war. Namentlich waren dieselben in Krystallform und in ihrem Verhalten in der Wärme verschieden. Als wahre Antipyrinjodalkylate mussten beide nebenstehende Strukturformel besitzen



also identisch sein. Nach obigem Verhalten schien aber der Reaktionsverlauf ein anderer zu sein und dies bestimmte Knorr die noch unbekannten Jodalkylate

[1]) Annal. 293, 3.

der Phenoläther des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolons darzustellen und mit den aus dem Antipyrin gewonnenen Jodalkylaten zu vergleichen. In der That zeigte sich, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antipyrin ein Jodmethylat des Methyläthers des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazols gebildet war, indem beim Behandeln eines solchen Äthers mit Jodmethyl eine Verbindung entstand, die mit dem Jodmethylat des Antipyrins identisch war. Um die Abstammung dieser Verbindungen von dem Antipyrin zu kennzeichnen, wurden sie von Knorr Antipyrinpseudojodmethylate genannt.

Charakteristisch ist das Verhalten Letzterer beim Erhitzen wie auch beim Behandeln mit Alkalilaugen. Die aus Methyläther wie aus dem Antipyrin dargestellten Jodmethylate gaben beim Erhitzen Antipyrin und Jodmethyl; mit Natronlauge zusammengeschüttelt Antipyrin, Methylalkohol und Jodnatrium.

Es sind demnach die Additionsprodukte von Halogenalkyl und Antipyrin nicht wahre Halogenalkylate des Antipyrins sondern Halogenalkylate des Methyläthers des Phenylmethylpyrazols. Diese Thatsache erinnerte Knorr an das Verhalten von Halogenalkylen gegen gewisse Betaïne. Er war danach geneigt das Antipyrin als ein Phenolbetaïn, d. h. als ein inneres Salz einer Phenolammoniumbase, anzusehen, wurde aber nach der Prüfung des Verhaltens von Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyd,[1] einem unzweifelhaften Phenolbetaïn, gegen Säuren

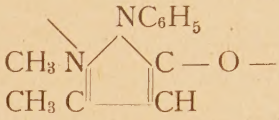
[1]) 293, 27. Annal.

wie auch besonders durch das Verhalten der Halogenalkylderivate dieses Phenolbetaïns beim Erhitzen und gegen Alkali bestimmt, diese Annahme wieder zu verwerfen. Das Verhalten war dem Antipyrin gegenüber ganz anders. — Bei der Anlagerung[1] von Jodmethyl an obiges Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyd bildete sich Methoxyphenyltrimethylammoniumjodid, welches beim Erhitzen Jodmethyl und Methoxydimethylanilin gab, wohingegen die Pseudojodalkylate des Antipyrins das an Sauerstoff gebundene Alkyl mit Jod als Jodalkyl abspalten. Ferner müsste das Antipyrin, wenn ein inneres Salz der Phenolammoniumbase, sich in dieselbe überführen lassen und vor allem dann alkalisch reagieren.

In seinen Betrachtungen über intramolekulare Atombewegung im Antipyrin giebt Knorr[2] ein Bild davon, wie Valenzverschiebungen in diesem Molekül ähnlich wie in den tautomeren Verbindungen, stattfinden. Er führt aus, dass im geschmolzenen wie im gelösten Zustande die Antipyrinmoleküle, infolge ihrer Dissociation oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze verschiedene Valenzverhältnisse aufweisen, indem der Stickstoff einmal drei- und einmal fünfwertig auftritt. Knorr hebt hervor, dass sich dabei einzelne Moleküle finden, die nicht normal reagieren und erinnert an die Einwirkung vom Brom auf Antipyrin, an die Konstitution des jodwasserstoffsauren Antipyrins und vor allem an die Addition von Halogenalkylen bei höherer Temperatur.[3]

[1]) Ann. 263, 33.
[2]) Ann. 293, 40.
[3]) Vergl. auch Merling Ann. 293, 3.

Das Antipyrin kann danach in verschiedenen ungesättigten Formen reagieren, von dem die wichtigste durch das Schema



ausgedrückt wird.

Die Untersuchungen schienen für einige Zeit abgeschlossen zu sein, bis Michaelis und Röhmer[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf verschiedene Pyrazolone chlorhaltige Produkte erhielten, welche den 4-Dichlorpyrazolonen,[2] von Knorr durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten, nicht entsprachen.

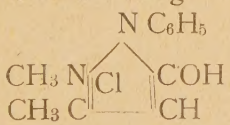
Durch weitere Untersuchungen fanden Michaelis und Pasternack,[3] dass sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin bei 150° zwei wohlcharakterisierte Körper bildeten, wovon der eine fest, der andere flüssig, aber beide chlorhaltig waren. Der feste Körper wurde als das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols, der flüssige als das zugehörige Chlorpyrazol selbst erkannt. Durch Erhitzen des Chlormethylates des Phenylmethylchlorpyrazols, welches der Kürze wegen Antipyrinchlorid genannt werden soll, gewinnt man auch das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol

---

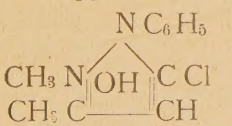
[1]) Ber. 31, 2907.
[2]) Ann. 238, 178.
[3]) Ber. 32, 2398.

unter Abspaltung von Chlormethyl. Auf umgekehrtem Wege lässt sich auch das Antipyrinchlorid erhalten, wenn man obiges Phenylmethylchlorpyrazol mit Jodmethyl erhitzt und das Jodmethylat mit Chlorsilber umsetzt. Dieses 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol erhielten Michaelis und Röhmer in reichlicher Menge durch Behandeln des entsprechenden Pyrazolons mit Phosphoroxychlorid in dem das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eliminiert wurde und in Fünfstellung ein Chloratom eintrat.

Michaelis und Pasternack zeigten nun, dass man aus dem Antipyrinchlorid das Antipyrin leicht zurückerhalten kann. Es geschah dies durch Einwirkung von verdünntem Alkali, indem die Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt wurden. Stellte man dabei die von Knorr aufgestellte Formel für salzsaures Antipyrin der Formel für das durch Silberoxyd gebildete Methylhydroxyd des Phenylmethylchlorpyrazols gegenüber, so sieht man, dass dieselben im nahen Zusammenhange stehen:



salzsaures Antipyrin nach Knorr.



Methylhydroxyd d. 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols.

so dass das Antipyrinchlorid ein Derivat des salzsauren Antipyrins ist, indem die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist.

Die Methylhydroxydverbindung reagiert alkalisch und geht bei längerem Stehen oder Eindampfen wieder in Antipyrin über unter Abspaltung von Salzsäure, die sich mit einem zweiten Molekül des Ammoniumhydroxydes in das entsprechende Chlormethylat und Wasser umsetzt.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

1. $C_{10} H_9 N_2 Cl . CH_3 OH = C_{10} H_{12} N_2O + H Cl$.
2. $C_{10} H_9 N_2 Cl . CH_3 OH + H Cl =$
$C_{10} H_9 N_2 Cl . CH_3 Cl + H_2O$.

Bei Annahme der Phenolbetaïnformel ist dieser Vorgang sehr leicht erklärlich. Vergleicht man ebenso das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols mit dem Antipyrin, so sieht man unmittelbar, dass das Verhalten beider am leichtesten auf Grund der Phenolbetaïnformel eine befriedigende Erklärung findet.

Es war anzunehmen, dass auch andere zweiwertig auftretende Reste oder Elemente an Stelle des Sauerstoffs unter Benutzung der Reaktionsfähigkeit des Antipyrinchlorides in das Antipyrinmolekül eingeführt werden könnten. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, indem bereits im hiesigen Labatorium ein Thiopyrin und ein Selenopyrin dargestellt werden konnte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis versuchte ich nun die Imidogruppe, den Anilinrest $= N — C_6 H_5$ und schliesslich den p. Toluidinrest $= N — C_7 H_7$ in das Antipyrineinzuführen. Die Reaktion

[1]) Ber. 33, 2595

gelang in der That und verlief beim Imidopyrin nach folgender Gleichung:

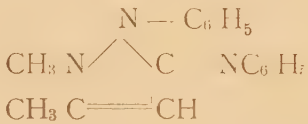
$C_{11} H_{12} N_2 Cl_2 + NH_3 = 2HCl + C_{11} H_{12} N_2 NH$

wobei sich die gebildete Salzsäure mit dem überschüssigen Ammoniak verband. Mit wässrigem und alkoholischem Ammoniak kam ich hierbei nicht zum Ziel. Günstiger verlief die Einwirkung von festem, kohlensauren Ammonium auf Antipyrinchlorid, wenn auch hier nur geringe Ausbeuten erhalten werden konnten. Das isolierte Einwirkungsprodukt, welches Iminopyrin oder besser 1-Phenyl-2 . 3-Dimethyl - 2 . 5 - Iminopyrazol genannt werden kann, war chlorfrei und konnte nur durch Ersatz der beiden Chloratome in Antipyrichlorid durch die Imidogruppe gebildet sein. Die Verbindung schmilzt bei 117° und zeigt eine weit geringere Löslichkeit in Wasser, als das bei 113° schmelzende Antipyrin. Ebenso tritt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Farbenreaktion ein. Mit zwei Molekülen Jodmethyl bildet sich analog dem Piperidin ein Dimethylammoniumjodid, in welchem der Stickstoff der Imidogruppe fünfwertig auftritt.

Da E. Silberstein[1] bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und salzsaurem Anilin auf Antipyrin ein Condensationsprodukt erhalten hatte, in welchem der Sauerstoff des Antipyrins durch den Rest $= N - C_6 H_5$ ersetzt war, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass analog der Bildung des Iminopyrazols dieses Condensationsprodukt auch

[1]) DRP. 113384.
[1]) Ber. 34, 3873.

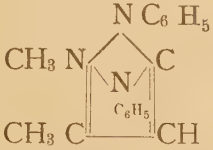
beim Erhitzen von Antipyrinchlorid mit Anilin entstehen könnte. Während die beiden Chloratome des Antipyrinchlorides schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff und Schwefel, wie Michaelis und Pasternack, bezw. Bindewald[1] ausgeführt haben, ersetzt werden kann, so wirkte das Anilin erst bei 200° energisch ein. Diese Reaktion war für die Konstitution des Antipyrins von Wichtigkeit. Bei der Annahme der gewöhnlichen Formel des Antipyrins würde dieses Kondensationsprodukt, welches ich Phenyldimethylanilopyrazol nennen will, folgende Konstitution haben:



In diesem Fall musste sich aber die Verbindung analog dem Benzylidenanilin $C_6H_5CH = NC_6H_5$ und Chinonphenylimid $C_6H_4{<}^{O}_{NC_6H_5}$, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Abspaltung von Anilin zersetzen, in der That aber erwies sich das Anilopyrazol selbst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° im Rohr durchaus beständig. Ebenso beständig war es beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Danach kam obige Formel nicht mehr in Frage, es erschien vielmehr am wahrscheinlichsten, dass die Konstitution des Anilopyrin der Phenolbetaïnformel

entspricht, nach welcher der Rest NC_6H_5 das Kohlenstoffatom 5 mit dem Stickstoffatom 2 verbindet:



Ich habe ferner Homologe dieses Anilopyrazols dargestellt, indem ich teils von Antipyrinchlorid und p. Toluidin, teils von dem von Michaelis und Sudendorf[1] dargestellten Tolypyrinchlorid und Anilin resp. p. Toluidin ausging. Es sind dies alles gut krystallisierende Verbindungen welche die 2,5-Pyrozolformel in ihrem Verhalten gegen konz. Salzsäure und alkoholisches Kali bestätigten.

Interessant sind hier die roten Färbungen beim Erhitzen mit Salzsäure, welche jedoch nur die Verbindungen zeigen, die dem Anilinrest in 2.5-Stellung besitzen. In meinen weiteren Ausführungen werde ich noch einmal Gelegenheit haben auf den Unterschied im Verhalten der Anilopyrazole gegenüber dem der p. Toluidinopyrazole hinzuweisen. — Charakteristisch und wichtig war das Verhalten des 1-Phenyl-2.3-Dimethyl-2.5-anilopyrazols gegen konz. Salpetersäure für die Konstitution desselben.

Man sollte erwarten, dass sich Nitroderivate des genannten Körpers bildeten, in der That aber erfolgte eine weitgehende Zersetzung dieser Verbindung. Ich erhielt dabei zwei wohl charakterisierte Körper, einen scharlachroten in Alkohol fast unlöslichen und einen citronengelben in Alkohol leichter

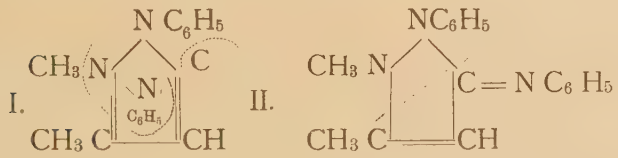
[1]) Ber. 33, 2615.

löslichen Körper. Die Analyse der roten Verbindung führte zu der Formel $C_{12}H_8N_4O_2$.

Behufs näherer Untersuchung suchte ich diesen Körper zu reduzieren und erhielt auch ein dunkelrotes Produkt, das die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4$ ergab. Die ursprüngliche Verbindung enthielt demnach eine Nitrogruppe, aber gleichzeitig die dem Anilopyrazol zukommende Anzahl von Stickstoffatomen. Demnach musste die Formel $C_{12}H_8N_3NO_2$ geschrieben werden, welche die Annahme, dass eine Nitroazoverbindung vorlag, wahrscheinlich machte; umsomehr als das Verhalten beim Erhitzen dem Nitroazobenzol glich. Ganz analog diesem tritt bei langsamen Erhitzen Dampfbildung und Sublimation ein, während bei schneller Steigerung der Temperatur ein Verpuffen stattfindet. Die Beständigkeit liess ferner darauf schliessen, dass vielleicht analog den Trisazoverbindungen von Michaelis u. Petow[1] zwei Moleküle der roten Verbindung unter Bindung am Stickstoff zusammengetreten waren. Diese Annahme stellte sich als irrig heraus, nachdem ich Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann ausgeführt hatte. Ich fand sehr genaue Zahlen, die die Verdoppelung der Moleküls von vornherein widerlegten. Wenn man sich die aufgestellte Formel für Anilopyrazol vergegenwärtigt und dabei mit der Nitroazoverbindung vergleicht, so leuchtet sofort ein, dass der Zerfall des Anilopyrazols nur so

[1]) Ber. 31, 987.

erfolgen kann, dass die drei aneinandergebundenen Stickstoffatome in Zusammenhang bleiben. Legte man die gewöhnliche Antipyrin-Formel dem Anilopyrazol zu Grunde, so würde aller Wahrscheinlichkeit nach der in Fünfstellung an Kohlenstoff gebundene Anilinrest $= NC_6H_5$ bei der Einwirkung der Salpetersäure abgespalten werden, so dass einerseits Nitroanilin, andererseits ein Körper, der (neben Nitrogruppen) höchstens zwei Stickstoffatome enthalten konnte, gebildet würde.



Ich habe nun in verschiedener Weise versucht die Konstitution der von mir erhaltenen Nitroazoverbindung aufzuklären. Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° konnte keine Veränderung wahrgenommen werden. Die Salzsäure färbte sich rot, indem wohl Spuren der Verbindung eine Veränderung erlitten haben mochten. Der übrige Teil des angewandten Materials konnte jedoch unverändert wieder gewonnen werden.

Die Prüfung der salzsauren Lösung mit Chlorkalklösung verlief negativ. Eine Abspaltung von Anilin hatte also nicht stattgefunden und eine Diazoamidoverbindung kam nicht in Frage.

Ein fernerer Versuch, durch anhaltendes Reduzieren eine Aufspaltung herbeizuführen, schlug insofern fehl, als wohl eine weitergehende

Reduktion, als bis zur Amidoverbindung erzielt wurde, aber kein fassbares Produkt erhalten werden konnte.

Vielleicht konnte die zur Nitroazoverbindung gehörige Azoverbindung, in welcher also die Nitrogruppe durch Wasserstoff substituiert war, einen näheren Aufschluss geben.

Ich ersetzte zu diesem Zwecke in der bereits erwähnten Amidoazoverbindung die Amidogruppe durch Wasserstoff. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende, alkoholische Lösung dieser Substanz gelang es mir die Muttersubstanz der Nitroazoverbindung zu erhalten. Die Umsetzung ging aber nicht glatt vor sich, indem sich als Nebenprodukt ein schwarzviolettes Pulver abschied, auf das ich im experimentellen Theil zurückkommen werde.

Beim Erhitzen dieser Verbindung, die hier kurz Azoverbindung genannt werden soll, im Rohr mit Salzsäure konnte nur eine teilweise Veränderung wahrgenommen werden. Ein Theil der Substanz wurde unverändert wieder erhalten, während ein anderer Theil ein braunes an den Wandungen festhaftendes Harz gebildet hatte, von dessen weiterer Untersuchung der Unlöslichkeit wegen abgesehen wurde.

Von der Annahme ausgehend, dass diese Azoverbindung vielleicht ein Derivat der Diphenylamins sei, wurden Reduktionsversuche nach dieser Richtung hin angestellt.

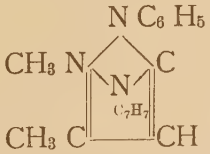
Die Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung hatte keinen Erfolg. Mit Zinn und Salzsäure wurde wohl eine Entfärbung der roten salzsauren Lösung erzielt, aber auch bei längerer Einwirkung in der Wärme veränderte sich diese nicht weiter, sodass wohl

nur ein Zinndoppelsalz gebildet war, dessen weitere Reduktion scheiterte. Auch hier wurde die Azoverbindung nach dem Entzinnen zurückerhalten.

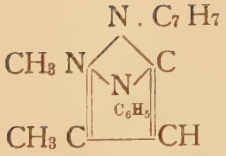
Als letzter Versuch einen Einblick in die Konstitution dieser Azoverbindung zu erhalten, wurde eine Zinkstaubdestillation ausgeführt und dabei an Stelle der schwer zugänglichen Azoverbindung die Amidoazoverbindung benutzt. Das Resultat waren einige Öltropfen, in welchen Anilin nachgewiesen wurde, während der Geruch nach Bittermandelöl auf Benzolazimid schliessen liess. —

Die bereits oben (Seite 13.) erwähnte gelbe Verbindung hatte einen etwas grösseren Wasserstoffgehalt und scheint ebenfalls eine Nitroazoverbindung zu sein.

Ohne die Konstitution der roten, wie der gelben Verbindung weiter zu berücksichtigen, lässt sich die Bildung derselben nur erklären, wenn man die zuerst angegebene Formel des Anilopyrazols annimmt. — Auf weitere Veranlassung d. H. Prof. Dr. Michaelis stellte ich nun einige Homologe des Phenyldimethyl-anilopyrazols dar. Ich ging aus von Antipyrinchlorid und p. Toluidin und erhielt in 2.5 Stellung den p. Toluidinrest, also das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-p. toluidinopyrazol,

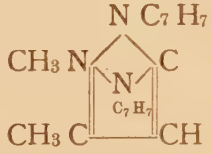


ferner aus Tolypyrinchlorid und Anilin das 1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5. anilopyrazol.



welches dem 1-Phenyl-2.3.-dimethyl-2.5.-toluidinopyrazol isomer ist.

Aus dem Tolypyrinchlorid und p. Toluidin endlich erhielt ich das 1-Tolyl-2.3.-dimethyl-2.5-toluidinopyrazol.



Bereits im Vorhergehenden, als ich das gleiche Verhalten dieser Basen gegen konz. Salzsäure hervorhob, welches die Phenolbetaïnformel bestätigte, betonte ich die eigentümliche Farbstoffbildung hierbei, die bei den Homologen mit dem Anilinrest in 2.5-Stellung eintrat. So zeigten auch diese Homologen gegen konz. Salpetersäure ein ganz verschiedenartiges Verhalten.

Nur die Homologen mit dem Anilinrest in 2.5-Stellung waren befähigt Nitroazoverbindungen zu bilden, während die den p. Toluidinrest in 2.5-Stellung besitzenden Homologen nur Nitroderivate zu bilden vermochten. Es soll jedoch nicht damit gesagt sein, dass die eine Reihe nur zur Bildung von Nitroazoverbindungen, die andere Reihe von Nitroderivaten befähigt sei; vielmehr können die zur Azobildung neigenden ebenso bei bestimmter

Temperatur Nitroderivate bilden, aber nicht umgekehrt können Nitroderivate bildende 2.5-Toluidinopyrazole Nitroazoverbindungen erzeugen. Wenigstens ist mir bei meinen Untersuchungen nicht gelungen solche Verbindungen zu erhalten. Man könnte dagegen einwenden, dass die 2.5-Toluidinopyrazole die nach Knorr angenommene Doppelbindung am Kohlenstoff in 5-Stellung hätten und deshalb keine Nitroazoverbindungen geben könnten. Wenn dem so wäre, so würde der Toluidinrest bei der Behandlung mit Salpetersäure gewiss abgespalten werden, was in diesem Falle auch schon durch konz. Salzsäure geschehen wäre.

Vielleicht zeigen die Kondensationsprodukte höherer prim. aromatischer Amine mit Antipyrin- rsp. Tolypyrinchlorid dasselbe Verhalten gegen konz. Salpetersäure wie die Toluidinopyrazole. — Zur weiteren Erläuterung dieser Bildung von Nitroazoverbindungen bezw. Nitroverbindungen führe ich noch folgendes an.

Das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazol reagiert bei mittlerer Temperatur mit konz. Salpetersäure unter Bildung der beiden in Betrachtung gezogenen Nitroazoverbindungen. Es sei hier gleich erwähnt, dass die Bildung dieser Verbindungen die wenigsten Kautelen beansprucht.

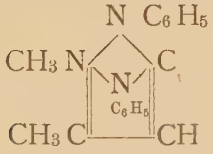
Das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-$_{to}$luidinopyrazol giebt je nach obwaltender Temperatur ein Mono- und Dinitroderivat und konnten hier auf keine Weise den Nitroazoverbindungen analoge Verbindungen dargestellt werden.

Anders verhielt sich das 1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5 anilopyrazol, ein Isomeres der vorhergehenden Base. Ich gelangte hier nach Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln zu vier verschiedenen Körpern, die teils Nitroazoverbindungen, teils Nitroderivate darstellten. (cf. experimenteller Teil). Zur genaueren Untersuchung dieser Base wurde ich durch die geringe Ausbeute der zugehörigen Nitroazoverbindung veranlasst gegenüber der oben geschilderten roten Nitroazoverbindung des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazols.

Die letzte von mir untersuchte Base, das 1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5-toluidinopyrazol, verhielt sich analog dem Phenyldimethyltoluidinopyrazol, indem nur eine Mononitro- und Trinitroverbindung gebildet wurde. Letzteres steht im vollem Einklang mit dem Verhalten der vorhergehenden Verbindung, wenn man die Neigung der Tolylgruppen leicht eine Nitrogruppe aufzunehmen in Betracht zieht.

Experimenteller Teil

1 Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazol.



Durch Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Antipyrinchlorid im Ölbad auf eine Temperatur von circ. 200° wurde unter Austritt von 2 Molekülen Salzsäure das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazol erhalten. Das ganze Reaktionsprodukt wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in viel Wasser eingegossen.

Es schied sich hierbei ein dunkles Öl aus, das auf Zusatz von Natronlauge noch an Menge zunahm. Nach zweitägigem Stehen erstarrte das Öl krystallinisch und wurde von den anhaftenden Verunreinigungen durch Aufstreichen auf einen Tonscherben möglichst befreit. Nach Absaugen der gelblich gefärbten Krystallmasse mit wenig Äther wurde dieselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystalle, die in Äther, Alkohol, Benzol,

Toluol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Der Körper lässt sich ferner unzersetzt destillieren. Smp. 120°

Die Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel: $C_{11} H_{12} N_2 (N C_6 H_5)$ führten.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1660 Substanz ergaben 0,4730 CO_2 und 0,0940 $H_2 O$.

Stickstoffbestimmung:

0,1640 Substanz ergaben 24 ccm N bei 15° u. 754,3 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,56 %	77,28 %
H = 6,44 „	6,24 „
N = 16,00 „	16,50 „

Mit Jodmethyl reagiert das Anilopyrazol leicht beim Erhitzen im Rohr, indem die Verbindung $C_{17} H_{17} N_3 . CH_3 J$ entsteht.

Das Reaktionsprodukt ist krystallinisch und wird nach dem Abwaschen mit Äther aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es bildet derbe gelbliche Krystalle, die bei 174° schmelzen.

Jodbestimmung:

0,2281 Substanz ergaben nach Carius 0,1321 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,35 %	31,26 %

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler und ebenso im Rohr auf 100° während zwölf Stunden trat keine Veränderung ein. Es

konnte bei beiden Versuchen das Jodmethylat nach Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen zur Trockene durch absoluten Alkohol wieder entzogen werden. Durch Umkrystallisation und Schmelzpunktbestimmung wurde dasselbe näher identifiziert. Eine andere Probe des Jodmethylat wurde in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd behandelt. Es wurde so nach dem Filtrieren eine silber- wie jodfreie Lösung erhalten, die tief dunkel gefärbt war und selbst mit Tierkohle nicht entfärbt werden konnte. Die Reaktion dieser Lösung war alkalisch. Beim freiwilligen Verdunstenlassen wie auch beim Verdampfen blieb die alkalische Reaktion.

Zur näheren Charakterisierung der etwa gebildeten Hydroxylverbindung wurden die braunen zähen Verdampfungsrückstände mit Salzsäure aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt. Der gelblichweise Niederschlag eines Platindoppelsalzes wurde im Exsiccator getrocknet. Es enthielt kein Krystallwasser.

Platinbestimmung:

0,1011 Substanz ergaben 0,022 Pt. entsprechend 21,78 % Pt.

Um nun festzustellen, ob das nach dem vorigen erhaltene Platindoppelsalz mit dem des Chlormethylates von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2 5-anilopyrazol identisch wäre, wurde eine Probe des Jodmethylates mit Chlorsilber umgesetzt und das Platindoppelsalz dargestellt.

Der erhaltene gelbe Niederschlag krystallisierte aus stark verdünnter Salzsäure in schönen goldgelben spitzen Krystallen und zeigte nach der Analyse die Zusammensetzung:

$[C_{17}\ H_{17}\ N_3\ (C\ H_3\ Cl)]_2\ Pt\ Cl_6\ 1^1/_2\ aq.$

Krystallwasserbestimmung:

0,2030 Substanz ergaben nach sechsstündigem Trocknen bei 110° einen Verlust von 0,0050 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
2,54 % H_2O.	2,47 %
= 1 1/2 Mol.	

Platinbestimmung:

0,2030 Substanz ergaben 0,0381 Pt.

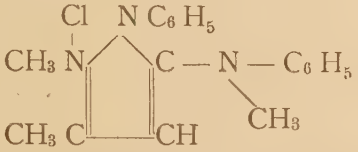
Gefunden:	Berechnet:
Pt = 18,75	18,36 %

Danach sind die beiden in obiger Weise dargestellten Platindoppelsalze sowohl in ihren Eigenschaften, wie in ihrer Zusammensetzung ganz verschieden.

Das Silberoxyd muss demnach eine weitgehende Zersetzung herbeigeführt haben, während alkoholisches Kali nicht auf das Jodmethylat einwirkt.

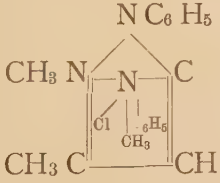
Zur weiteren Aufklärung wurden 2 Gramm des Jodmethylates mit Chlorsilber umgesetzt und das erhaltene Chlormethylat mit 15 ccm. conc. Salzsäure zwölf Stunden im Rohr auf 200° erhitzt, wobei eine kirschrote Lösung resultierte, die mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt wurde.

Wenn dem Chlormethylat die Konstitutionsformel zukommen würde,

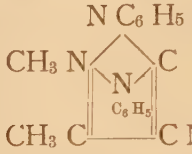


war es nicht ausgeschlossen, dass durch die Einwirkung der Salzsäure Methylanilin gebildet war. Nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges verblieb auch ein öliges Produkt, welches aber mit Methylanilin nicht identisch war. Zwecks näherer Feststellung wurde in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, wobei auf Zusatz von Natronlauge und abermaligen Ausäthern ein dunkleres Öl verblieb, das im Dampfstrom nicht überzutreiben war und keine Nitrosoreaktion zeigte.

Es konnte demnach noch unverändertes Chlormethylat vorhanden sein, zu dessen Isolierung die obige ausgeätherte neutralisierte Lösung zur Trockene verdampft und mit absoluten Alkohol extrahiert wurde. Diese alkoholische Lösung war dunkelgrün gefärbt und liess auf Zusatz von wasserfreien Äther schöne, spitze, farblose Nadeln fallen, welche als das obige Chlormethylat erkannt wurden. Eine Aufspaltung des Anilopyrazols durch Jodmethyl hatte also nicht stattgefunden so dass die nebenstehende Formel wohl die wahrscheinlichere ist.



1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitroso-2.5-anilopyrazol.



Das im Anilopyrazol auch die Methingruppe vorhanden ist, zeigt diese Nitrosoverbindung. Dieselbe wurde bereits von Silberstein[1] kurz erwähnt.

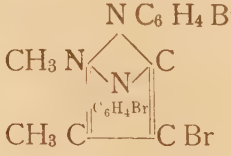
Zur Darstellung wurde das in Salzsäure gelöste Anilopyrazol mit Natriumnitritlösung versetzt, wobei sich an den Wandungen des Gefässes eine braune zähe Masse ansetzt, die durch Lösen in heissem Alkohol beim Stehen schöne goldgelbe verfilzte Nädelchen vom Smp. 157° giebt.

Stickstoffbestimmung:

0,1281 Substanz ergaben 21,5 ccm N bei 15° und 754 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,14%	19,50%.

1-Phenyl-2 3-dimethyl-2.5-anilopyrazoltribromid.



Ich versuchte anfangs ein nur in Vierstellung substituirtes Bromid darzustellen. Dabei erhielt ich wohl krystallinische Produkte, deren

[1]) DRP. 113384.

Prozentgehalt an Brom aber mit der gesuchten Verbindung nicht im Einklang stand und ausserdem sehr unscharfe Schmelzpunkte zeigten. Bei Anwendung von 2 Molekülen Brom erhielt ich Zahlen, welche darauf schliessen liessen, dass wohl im Ganzen drei Atome Brom aufgenommen wurden.

Ich liess deshalb auf ein Molekül Anilopyrazol drei Mol. Brom einwirken, indem die beiden Substanzen in Chloroform gelöst und langsam vermischt wurden. Nach dem Verdampfen der Chloroforms verblieb eine braune feste Masse, die mit Wasser behandelt aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Die Verbindung krystallisiert in glänzenden farblosen Nadeln und schmilzt bei 133°.

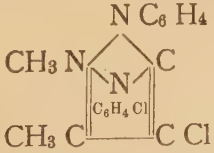
Brombestimmung:

0,2473 Substanz ergaben nach Carius 0,2802 Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 48,00%	48,20%.

Um nachzuweisen, dass die Vierstellung besetzt war, wurde versucht die Nitrosoverbindung darzustellen. Der Versuch verlief negativ, so dass das Wasserstoffatom in Vierstellung substituiert erschien.

1-Phenyl-2. 3-dimethyl-2. 5-anilopyrazoltrichlorid.



Viele Versuche das Anilopyrazol zu chlorieren misslangen. Bei starker Verdünnung, bei kurzem

oder längerem Einleiten von Chlor unter Kühlung konnten immer nur harzige Produkte erhalten werden, aus welchen sich auf keine Weise eine einheitliche Verbindung isolieren liess. Der Versuch mit Phosphorpentachlorid, ein in Vierstellung allein substituiertes Produkt zu erhalten, führte nicht zu der gewünschten Verbindung. Es bildete sich analog den Versuchen mit Brom eine Mischung von dreifach chlorsubstituierter Verbindung mit Ausgangsmaterial, wie aus den Analysen hervorging Es verhielt sich demnach Chlor ebenso wie Brom und bildete nur eine Trisubstitutionsprodukt. Zur Darstellung wurden ein Mol. Anilopyrazol mit drei Mol. Phosphorpentachlorid im Rohr auf 130° erhitzt, das Gemisch in Wasser gegossen und die sich absetzende gelbliche Masse aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert Die Verbindung stellte gelbliche glänzende Blättchen von Smp. 142° dar, welche sich in Alkohol, Äther, Toluol, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht aber in Wasser lösten.

Chlorbestimmung:

0,2054 Substanz ergaben nach Carius 0,2428 Ag. Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 29,06 %	29,21 %.

Einwirkung von conz. Salpetersäure auf 1-Phenyl-2.3-Dimethyl-2.5-Anilopyrazol.

Trägt man 5 Gramm Anilopyrazol unter Umrühren in 100 ccm Salpetersäure, so erhält man

unter kaum merklicher Gasentwicklung eine dunkelrote klare Lösung. Giesst man dieselbe in viel Wasser ein, so scheidet sich ein orangenfarbner voluminöser Niederschlag ab, der sich nach mehrtägigem Stehen noch vermehrt. Nach dem Absaugen und Trocknen verblieb an Gewicht dieselbe Menge wie das angewandte Anilopyrazol. Beim Behandeln mit Alkohol zeigte sich nun, dass hier nicht ein einheitlicher Körper vorlag, indem sich eine dunkelgelbe Lösung bildete und ein fast unlösliches ziegelrotes Pulver hinterblieb. Letzteres ergab nach dem Trocknen circa 35% des orangenfarbenen Niederschlages.

Nach mehrmaligem Ausziehen des roten Pulvers mit heissem Alkohol und Umkrystallisieren aus Eisessig lieferte dasselbe schöne scharlachrote Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 196°. Die Analyse dieser Verbindung ergab die Zusammensetzung $C_{12} H_8 N_4 O_2$.

Stickstoffbestimmung:

0,0971 Substanz ergaben 19 ccm N bei 12° und 758,2 mm Druck.

0,0860 Substanz ergaben 17 ccm N bei 14° und 743,2 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1362 Substanz ergaben 0,2994 CO_2 und 0,0466 H_2O.

0,0950 Substanz ergaben 0,2085 CO_2 und 0,0340 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 60,00 %,	59,95 %,	59,87 %.
H = 3,33 „ ,	3,82 „ ,	3,84 „
N = 23,33 „ ,	23,10 „ ,	23,26 „

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung auch die Zusammensetzung $C_{12} H_9 N_4 O_2$ hat.

Eine Verdoppelung des Moleküls war durch ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ausgeschlossen.

Molekulargewichtsbestimmung:

Als Lösungsmittel wurde Benzol gebraucht, dessen Konstante = 50 ist.

Benzol gr.	Substanz gr.	Gefrierp. Differenz	Gef. Molekular-gewicht.	Berechnet. Molekular-gewicht.
22,208	0,1691	0,16	240	240/1
23,462	0,1524	0,13	246	

Es musste also nach allen gefundenen Zahlenverhältnissen eine Zerspaltung des Anilopyrazolmoleküls stattgefunden haben, umsomehr ja das ganze Verhalten auf eine Azoverbindung hindeutete. Die Substanz wurde weder durch Erwärmen mit Salzsäure noch mit Alkalilaugen verändert, war ziemlich unlöslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Toluol, Benzol und Eisessig. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie unter Bildung eines dunkelroten Dampfes und verpufft bei schnellerem Erhitzen.

Zur Feststellung, ob dieser Körper eine Nitrogruppe enthielt, wurden drei Gramm mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung reduziert. Diese Reaktion wurde bei Wasserbadtemperatur eingeleitet und war im Verlauf einer halben Stunde beendet. Die klare gelbe Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, das Zinn als Schwefelzinn entfernt und mit Alkali im Überschuss versetzt.[1] Nach einigen Tagen wurde der abgeschiedene schmutzigrote flockige Niederschlag abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so kleine goldglänzende dunkelrote Blättchen erhalten vom Smp. 215°. Dieselben waren löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Äther; in Chloroform, Toluol, Benzol waren sie sehr wenig, aber mit schöner gelbgrüner Fluoreszens löslich. Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{12}H_8N_3NH_2$.

Stickstoffbestimmung:

0,0610 Substanz ergaben 14 ccm N bei 15° und 759,2 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1660 Substanz ergaben 0,4150 CO_2 und 0,0721 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,57 %	68,18 %
H = 4,76 „	4,95 „
N = 26,85 „	26,66 „

[1]) Die salzsaure Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser unter Umständen schon kleine Krystalle von der salzsauren Amidoverbindung ab, welche sich oftmals beim Einleiten von H_2S noch vermehren. Beim Auswaschen des Schwefelzinns mit Wasser werden dieselben teilweise in freie Aminbase übergeführt und können dann mit Alkohol ausgezogen werden.

Diese Amidoazozerbindung enthielt also keinen Sauerstoff mehr, aber dieselbe Anzahl von Stickstoffatomen, so dass dem scharlachroten Körper die Zusammensetzung $C_{12} H_8 N_3 NO_2$ als Nitroazoverbindung zukam.

Zur näheren Charakterisierung der erhaltenen Amidoazoverbindung wurde die Acetyl- wie auch die Benzoylverbindung dargestellt.

Benzoylamidoazoverbindung

$C_{12} H_8 N_3 NH (CO C_6 H_5)$

Diese Verbindung liess sich leicht erhalten, indem die oben beschriebene Amidoverbindung mit Benzoylchlorid im Überschuss längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Es trat vollständige Lösung unter Rotfärbung ein. Beim Schütteln mit Natronlauge schied sich ein gelbes festes Produkt ab, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, rein erhalten wurde. Es stellte ein dunkelgelbes mikrokrystallines Pulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 155° lag.

Stickstoffbestimmung:

0,1094 Substanz ergaben 16,5 ccm N bei 16° und 763,6 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,83 %	17,67 %.

Acetylamidoazoverbindung

$C_{12} H_8 N_3 NH (CO CH_3)$

Zur Darstellung wurden ein Theil Amidoazoverbindung und fünf Theile Essigsäureanhydrid

zusammengebracht. Die Reaktion erfolgte spontan und wurde zur Vervollständigung noch einige Zeit durch Erwärmung unterstützt. Das ganze Reaktionsgemisch erstarrte dabei zu einem gelben Brei, der abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

Der Schmelzpunkt lag über 360°. Die Krystalle bildeten kleine grünlich gelbe Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

0,1088 Substanz ergaben 20,5 ccm N bei 18° und 764,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 22,22 %	21,89 %.

Azoverbindung

$C_{12} H_9 N_3$.

Wurde in der Amidoazoverbindung die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, so musste die Muttersubstanz der oben beschriebenen Nitroazoverbindung resultieren.

Zu diesem Zwecke wurde ein Gramm der Amidoazoverbindung in 200 ccm Alkohol gelöst und einige ccm Salzsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und dabei ein gleichmässiger Strom von salpetriger Säure circa eine Stunde lang unter Ersatz des verdampften Alkohols eingeleitet.

Die Lösung nahm dabei eine gelbrote Färbung an, indem sich eine ziemliche Menge eines violettschwarzen Pulvers abschied. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

1. $C_{12} H_8 N_3 NH_2 + H NO_2 + HCl = 2 H_2O + C_{12} H_8 N_3 N_2 Cl$

2. $C_{12} H_8 N_3 N_2 Cl + C_2 H_5 OH = N_2 + CH_3 C HO + C_{12} H_9 N_3 + HCl$

Nach dem Filtrieren und Eindampfen der sauren alkoholischen Lösung wurde dieselbe in viel Wasser eingegossen und der abgeschiedene gelbe flockige Niederschlag nach längerem Stehen abfiltriert.

Die Ausbeuten waren bei dieser Methode sehr wechselnd. Deshalb versuchte ich dieselbe durch Anwendung von Äthyl- oder Amylnitrit zu erhöhen, griff aber schliesslich auf das alte Verfahren zurück, weil hier die gelben Niederschläge weniger verharzt ausfielen. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde der Niederschlag mit Sand verrieben und diese Mischung mit niedrigsiedenden Petroläther am Rückflusskühler wiederholt ausgezogen. Die Löslichkeit in Petroläther ist relativ sehr gering, aber nur so konnte eine reine Verbindung erzielt werden. Die Verdampfungsrückstände vom Petroläther wurden aus Eisessig umkrystallisiert.

Die Muttersubstanz bildete kleine dunkelgelbe Krystalle vom Smp. 127°, welche von Benzol, Toluol, Äther, Alkohol, Chloroform mit grüngelber Fluoreszenz gelöst wurden.

Mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure tritt Rothfärbung ein.

Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{12} H_9 N_3$.

Stickstoffbestimmung:

0,1094 Substanz ergaben 21 ccm N bei 26° u. 758 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1056 Substanz ergaben 0,2864 CO_2 u. 0,0476 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,84 %	73,95 %
H = 4,62 „	5,01 „
N = 21,52 „	21,24 „

Untersuchung des violettschwarzen Nebenproduktes.

Wie oben erwähnt schied sich bei der Darstellung der Muttersubstanz der Nitroazoverbindung ein violettschwarzes Pulver ab. Dasselbe löste sich mit intensiv violettroter Farbe in konc. Schwefelsäure und konnte auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden werden. Die Reinigung dieses Körpers war dadurch schwierig, dass alle üblichen Lösungsmittel versagten. Nur Phenol und Nitrobenzol lösten diese Verbindung glatt, Eisessig wenig; auch erfolgte beim Erwärmen mit letzteren ein Farbenumschlag. Ich gab deshalb dem Phenol den Vorzug.

Drei Gramm Substanz wurden in 150 Gramm Phenol unter Erwärmen gelöst und die Verbindung aus dieser durch Glaswolle filtrirten Lösung mit Ätheralkohol zum grössten Teil in feinen Flimmerchen wieder abgeschieden. Der gesammelte Nieder-

schlag wurde dann mit Alkohol wiederholt ausgekocht und nach dem Trocknen zur Analyse verwandt.

Stickstoffbestimmung:

0,1064 Substanz ergaben 16,5 ccm N bei 26° u. 756 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1228 Substanz ergaben 0,2970 CO_2 und 0,0484 H_2O.

Chlorbestimmung:

0,2108 Substanz ergaben nach Carius 0,0370 AgCl.

Gefunden:

C =	65,22 %
H =	4,36 „
N =	17,12 „
Cl =	4,17 „
Sa	90,87 %
O =	9,13 „

Es lag hier nahe, dass der Stickstoff der salpetrigen Säure bei der Reaktion nicht beteiligt war, da alle so entstehenden Verbindungen einen grösseren Prozentsatz am Stickstoff aufweisen mussten. Es konnte demnach ein Oxydationsprodukt vorliegen.

Ich versuchte deshalb mit 30 %-Wasserstoffsuperoxydlösung und mit Eisenchlorid die oben beschriebene Amidoazoverbindung zu oxydieren und erhielt auch dunkelbraune Niederschläge, die sich aber bei Weitem anders verhielten, als das mit salpetriger Säure erhaltene Produkt. Es ist mir nicht gelungen die Natur des letzteren aufzuklären. Vielleicht ist demselben noch etwas salzsaure Amido-

azoverbindung beigemischt. Dies ist umsomehr wahrscheinlich als die gefundene Menge Chlor mit den übrigen Werten für Kohlenstoff und Stickstoff in gar keinem Verhältnis steht. Durch Kochen mit Silbernitratlösung konnte schon Chlor nachgewiesen werden.

Die bei der Trennung der roten Nitroazoverbindung erwähnte dunkelgelbe Lösung (vide p. 29.) zeigte nach längerem Stehen eine gelbliche mit Krystallen durchsetzte Harzmasse, die schliesslich durch mehrmaliger Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Eisessig schöne zitronengelbe Krystalle lieferte.

Man wendet dabei am besten fraktionierte Krystallisation an, da sonst die in Spuren in Lösung gegangene Nitroazoverbindung nicht entfernt werden kann. Der Schmelzpunkt betrug 164°. Die Verbindung löste sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Natronlauge mit fuchsieroter Farbe, auf Zusatz von Wasser die Verbindung wieder abscheidend.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{12} H_{10} N_4 O_2$, eine Formel die der des roten Nitroazokörpers sehr nahe steht.

Stickstoffbestimmung:

0,1030 Substanz ergaben 20 ccm N bei 12° und 743 mm Druck.

0,0850 S. ergaben 16 ccm N bei 11° und 765 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

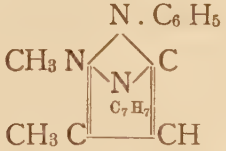
0,0900 Substanz ergaben 0,1980 CO_2 und 0,0360 H_2O.

0,1000 Substanz ergaben 0,2190 CO_2 und 0,0410 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 59,52 %	I	II
H = 4,12 „	59,72 %	60,00 %
N = 23,14 „	4,44 „	4,50 „
	22,60 „	22,58 „

Die Reduktion mit Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure sowie mit Natrium in alkoholischer Lösung ergab kein fassbares Produkt, obgleich mit den letzten beiden Reduktionsmitteln eine Veränderung herbeigeführt wurde.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-2,5-paratoluidinopyrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden gleiche Moleküle p-Toluidin und Antipyrinchlorid im Ölbade circa 2 Stunden auf 200° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde nach dem unter 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.8-anilopyrazol beschriebenen Verfahren weiterverarbeitet und die Verbindung zuletzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich kleine gelbliche Krystalle vom Smp. 112°, welche sich in Benzol, Toluol, Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig lösten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{18}\ H_{19}\ N_3$.

Stickstoffbestimmung:

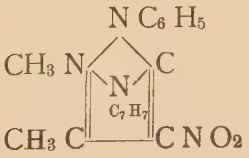
0,1393 Substanz ergaben 19 ccm N bei 19° und 749,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,16 %	15,45 %

Einwirkung von conc. Salpetersäure auf 1-Phenyl 2.3-dimethyl-2.5 p-toluidinopyrazol.

Durch Eintragen von fünf Gramm vorliegender Base in circa 100 ccm. conc. Salpetersäure wurde nach Abscheidung mit viel Wasser ein rotflockiger Niederschlag erhalten, der nach Behandeln mit Alkohol in zwei wohlkarakterisierte Körper getrennt werden konnte. Da aber je nach Temperatur die Ausbeute des einen oder des anderen verschieden war, suchte ich das Verfahren zu modificieren. Auf diese Weise erhielt ich bei niederer Temperatur ein Mono- bei höherer Temperatur ein Dinitroderivat vorliegenden Toluidinopyrazols.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitro-2.5-toluidinopyrazol.



wurde bei Nitrirung obigen Pyrazols bei Temperaturen unter fünf Grad erhalten. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser schied sich unter

Umständen diese Verbindung sofort in kleinen Kryställchen ab. Im anderen Falle wurde der rote flockige Niederschlag aus sehr verdünnten Alkohol umkrystallisiert. — Die Verbindung stellte dann lange scharlachrote Nadeln von Smp. 97° dar. Dieselbe war unlöslich in Natronlauge, wohl aber löslich in verdünnter Salzsäure, sich nach dem Erkalten wieder in Nadeln abscheidend; ferner in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. Die Zusammensetzung ergab sich zu C_{18} H_{18} N_4 O_2.

Stickstoffbestimmung:

0,1136 Substanz ergaben 18 ccm N bei 20° und 747,2 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1118 Substanz ergaben 0,2744 CO_2 und 0,0534 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,08 %	66,93 %
H = 5,58 „	5,30 „
N = 17,39 „	17,81 „

Pikrat des 1-Phenyl-2.3-dimethy-4-amido-2.5-toluidinopyrazols.

C_{18} H_{18} N_3 NH_2.C_6 H_3 N_3 O_7.

Zur Feststellung, dass auch hier eine Nitrogruppe vorhanden war, wurde die obige aus Toluidinopyrazol und Salpetersäure erhaltene Verbindung mit Zinn und Salzsäure reduziert.

Die gebildete Amidoverbindung stellte ein Öl dar, das beim Reiben mit dem Glasstab wohl fest wurde, aber der Reindarstellung widerstrebte. Die

verdünnte alkoholische Lösung wurde deshalb mit Tierkohle möglichst entfärbt und mit Pikrinsäure das Pikrat der Base ausgefällt.

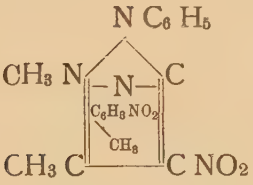
Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen zur Analyse verwandt.

Stickstoffbestimmung:

0,1256 Substanz ergeben 19,5 ccm N bei 22° und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 18{,}81\%$	$17{,}58\%$.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitro-2.5-nitrotoluidinopyrazol.



Diese Verbindung wurde dargestellt, indem das besagte Toluidinopyrazol bei Zimmertemperatur nitrirt und das ganze Reaktionsgemisch auf ganz kurze Zeit in ein erwärmtes Wasserbad eingetaucht wurde.

Der durch Wasser abgeschiedene flockige Niederschlag war hier von gelber Farbe. Durch Auflösen in verdünntem Alkohol wurden beim Stehenlassen nach einiger Zeit dunkelgelbe Krystalle erhalten, die aus Eisessig umkrystallisiert in grüngelben Blättchen vom Smp. 219° übergingen. Mit Natronlauge tritt beim Erwärmen Lösung unter

Rotfärbung ein, welche beim Erkalten unter Abscheidung der Dinitroverbindung verschwindet. Die Zusammensetzung war $C_{18} H_{17} N_5 O_4$.

Stickstoffbestimmung:

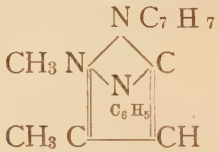
0,1532 Substanz ergaben 25 ccm N bei 17° und 762,5 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1298 Substanz ergaben 0,3022 CO_2 und 0,0522 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,85%	58,94%
H = 4,63 „	4,14 „
N = 19,07 „	19,45 „

1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazol.



Diese dem 1-Penyl-2.3-dimethyl-2.5-toluidinopyrazol isomere Verbindung wurde analog durch Erhitzen des Chlormethylates des 1-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol[1] (Tolypyrinchlorid) mit Anilin auf 200° erhalten. Aus verdünnten Alkohol krystalisierte diese Verbindung in glänzenden gelblichen Blättchen und schmolz bei 103°.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei dem besprochenen Anilo- und Toluidinopyrazol

[1]) Bd 33. 2615

Bei der Analyse ergab sich die Zusammensetzung $C_{18} H_{19} N_3$.

Stickstoffbestimmung:

0,1214 Substanz ergaben 16,6 ccm N bei 20° und 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,16 %	15,37 %

Einwirkung von conc. Salpetersäure auf 1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazol.

Ich habe diese Verbindung am Eingehendsten auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure untersucht, da die Ausbeuten an Nitroazoverbindung, welche der auf Seite 29 beschriebenen Verbindung homolog war, sehr schwankten und oft bei zu hoher oder zu niedrigerer Temperatur überhaupt fast nichts davon erhalten werden konnte. Dies veranlasste mich die Temperaturgrenzen genau festzustellen, wobei sich ergab, dass bis 6° und über 16° die genannte Verbindung nicht oder nur in Spuren gebildet wurde.

Die zweckmässigste Temperatur lag also zwischen 6 und 16°. Aber auch trotz starker Verdünnung mit Eisessig und langsamem Zutropfen konnte nicht die Ausbeute erlangt werden, welche das bei 120° schmelzende Anilopyrazol beim Behandeln mit Salpetersäure ergab.

Diese Nitroazoverbindung stellte purpurrote Nädelchen vom Smp. 220° dar, welche sich in

Eisessig, Chloroform, Benzol und Toluol, sehr wenig in Alkohol und Äther lösten. Gegen Salzsäure und Natronlauge verhielt sich die Verbindung ganz indifferent.

Die Zusammensetzung ergab sich zu

$C_{13} H_{10} N_4 O_2$ oder $C_{13} H_{11} N_4 O_2$.

Stickstoffbestimmung:

0,1048 Substanz ergaben 20,5 ccm N bei 24° und 754 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1166 Substanz ergaben 0,2616 CO_2 und 0,0452 H_2O.

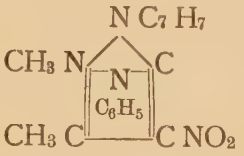
Berechnet:	Gefunden:
auf $C_{13} H_{10} N_4 O_2$	
C = 61,41 %	61,18 %
H = 3,93 „	4,31 „
N = 22,04 „	21,75 „

Das zwischen 0 und 6 Grad gebildete Produkt wurde ebenfalls untersucht. Schon beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser konnte man den Unterschied feststellen. Während hier hellgelbe Niederschläge erhalten wurden, waren die Färbungen derselben bei der hierher gehörigen Nitroazoverbindung mehr rötlich. Der getrocknete Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es musste auch hier zur fraktionierten Krystallisation gegriffen werden, da sich die in Spuren gebildete Nitroazoverbindung sonst nicht entfernen liess.

Die Substanz bildete in reinem Zustande kleine citronengelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 204°

zeigten. Sie war löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. In Natronlauge ging sie mit bleibend fuchsinroter Farbe in Lösung.

Nach der Analyse ergab sich die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_4O_2$, so dass ein Mononitroderivat des 1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazols vorliegen musste.



Stickstoffbestimmung:

0,1060 Substanz ergaben 16,5 ccm N bei 23° und 748 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1166 Substanz ergaben 0,2868 CO_2 und 0,0602 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,08 %	67,07 %
H = 5,58 „	5,73 „
N = 17,39 „	17,25 „

Ein drittes Produkt wurde erhalten, wenn bei einer Temperatur über 16° gearbeitet wurde, in Form von kleinen citronengelben Krystallen vom Smp. 174°. Die Ausbeuten waren sehr gering, da viel Harz gebildet wurde, das durch Stehenlassen mit wenig Alkohol zum grossen Teil entfernt werden konnte. Die Krystallisation geht langsam vor sich und es hatte auch hier die Entfernung der nebenbei gebildeten roten Nitroazoverbindung ihre Schwierigkeiten.

Die Substanz löste sich ebenfalls in Natronlauge mit bleibend fuchsinroter Farbe und wurde durch Säuren wieder ausgefällt; sie war ferner löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig. Auch in konzentrierter Salzsäure war diese Verbindung etwas löslich, wurde aber mit Wasser wieder abgeschieden.

Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{13}H_{12}N_4O_2$, sodass der Körper wohl ein Homologes der auf Seite 37 beschriebenen Azoverbindung $C_{12}H_{10}N_4O_2$ darstellte.

Stickstoffbestimmung:

0,1076 Substanz ergaben 21 ccm N bei 26° und 755 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1233 Substanz ergaben 0,2746 CO_2 und 0,0487 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,93 %	60,75 %
H = 4,68 „	4,38 „
N = 21,87 „	21,53 „

Diese Verbindung konnte aber auch ebensogut ein Isomeres der roten Nitroazoverbindung $C_{13}H_{10}N_4O_2$ darstellen.

Wurde die Temperatur beim Nitriren noch höher gesteigert, so erhielt man ein Gemisch von der bei 174° schmelzenden Verbindung mit einer solchen, welche nach ihrem schnellen Verpuffen eine Nitroverbindung zu sein schien. Letztere stellte ebenfalls gelbe Krystalle dar, die bei 188° schmolzen.

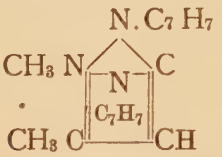
Ich gelangte zu dieser Verbindung, als ich die Rohprodukte nach verschiedentlichem Umkrystallisieren auf ihr Verhalten gegen Natronlauge prüfte. Ein Teil ging dabei mit kirschroter Farbe in Lösung, während ein anderer Teil überhaupt nicht von derselben verändert wurde. Versetzte man diese rote Lösung mit Salzsäure, so fiel ein hellgelber Niederschlag, der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert gelbe Krystalle lieferte, die mit dem bei 188° schmelzenden Körper identisch waren. Dieses Verhalten wurde dann auch benutzt die letztgenannte Verbindung zu isolieren.

Die bei der Analyse gefundenen Werte würden der Molekularformel $C_8 H_6 N_3 O_2$ oder einem Multiplen derselben entsprechen. Obgleich alle Möglichkeiten einer Oxydation des 1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5-anilopyrazols oder einer weiteren Nitrierung, wie Oxydation der Methylgruppen der bei 204° schmelzenden Mononitroverbindung in Betracht gezogen wurden, konnte für die Formel $C_8 H_6 N_3 O_2$ keine Erklärung gefunden werden. Alle diese Verbindungen besitzen in Bezug auf Stickstoff einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, sodass eine weitere Zersetzung angenommen werden musste.

Diese bei 174°, 204° und 188° schmelzenden Verbindungen sollten hier nur die geringe Ausbeute der Nitroazoverbindung $C_{13} H_{10} N_4 O_2$ erklären und andererseits der in der Einleitung geäusserten Ansicht über die Einwirkung von Salpetersäure auf Anilo- und Toluidinpyrazole eine festere Grundlage geben.

Alle diese Verbindungen waren schwierig und nur bei Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur darzustellen.

1-Tolyl-2.3-dimethyl-2.5-p-toluidinopyrazol.



wurde analog den Anilopyrazolen beim Erhitzen von Tolypyrinchlorid mit para-Toluidin erhalten. Das durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser und Natronlauge erhaltene Öl erstarrte hier erst nach ca. 14 Tagen und konnte dann nach dem auf Seite 21 beschriebenen Verfahren weiter behandelt werden.

Diese Verbindung stellte gelbliche Krystalle von Smp. 99° dar, welche sich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Cloroform und Eisessig lösten. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{19}H_{21}N_3$.

Stickstoffbestimmung:

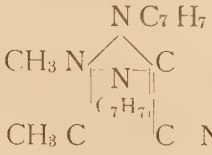
0,1008 g Substanz ergaben 13,5 ccm N bei 24° und 744,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14;43 %	14,70 %

Einwirkung von conc. Salpetersäure auf 1-Tolyl-2-3-dimethyl-2-5-toluidinopyrazol.

Auch hier wurden analog dem 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2.5-toluidinopyrazol je nach Temperatur nur ein Mononitro- und ein mehrfach nitrirtes Produkt erhalten.

1-Tolyl-2-3-dimethyl-4-nitro-2.5-toluidinopyrazol.



Unter Umrühren wurden 5 Gramm obiger Base in Eisessig gelöst, in 100 ccm konz. Salpetersäure eingetragen, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der rote flockige Niederschlag abfiltrirt.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine orangenfarbene Nadeln vom Smp. 108 ° erhalten, welche sich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig lösten. Die Löslichkeit der Verbindung in verdünnter Salzsäure liess schon auf ein dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitro-2 5-toluidinopyrazol analoges Produkt schliessen.

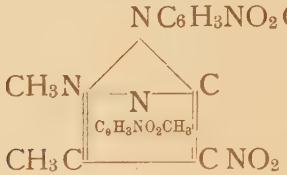
Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{19}H_{20}N_3NO_2$

Stickstoffbestimmung:

0.1113 g Substanz ergaben 17,2 ccm N bei 25 ° und 755 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,66 %	17,12 %

1-Nitrotolyl-2.3-dimethyl-4-nitro-2.5-nitrotoluidino-pyrazol.



Zwecks Darstellung dieser Verbindung wurde bei einer mittleren Temperatur von 40—50° gearbeitet oder das Toluidinopyrazol in der Kälte nitriert und das ganze Reaktionsgemisch auf kurze Zeit in ein angewärmtes Wasserbad getaucht. Nach dem Eingiessen des so behandelten Gemisches in Wasser schied sich ein citronengelber Niederschlag ab, der aus Alkohol in kleinen gelben Blättchen krystallisierte und den Schmelzpunkt 165° zeigte.

Die Verbindung löste sich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig und Natronlauge, in letzterer mit schmutzigroter Färbung, nicht in Petroläther und Salzsäure.

Stickstoffbestimmung:

0,1116 g Substanz ergaben 19,5 ccm N bei 25° und 756 mm Druck.

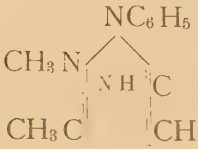
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1274 g Substanz ergaben 0,2512 CO_2 und 0,0462 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,75 %	53,77 %
H = 4,21 „	4,02 „
N = 19,51 „	19,38 „

1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-iminopyrazol.

$C_{11}H_{13}N_3$.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde anfangs wässriges und alkoholisches Ammoniak benutzt, eine Methode, die aber der schlechten Ausbeuten wegen wieder verworfen wurde.

Bessere Ausbeuten ergaben direktes Erhitzen des Antipyrinchlorides mit festem kohlensauren Ammonium.

Zwei Teile desselben und ein Teil Antipyrinchlorid wurden innig gemischt und von dieser Mischung 6—8 g auf ein Einschmelzrohr verwandt. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 200° war eine zähflüssige braune mit Krystallen von Ammonkarbonat durchsetzte Masse gebildet. Beim Öffnen der Rohre entströmte unter starkem Druck Kohlensäure und andererseits machte sich ein intensiver Geruch nach aliphatischen Aminen bemerkbar. Der Rohrinhalt wurde unter schwacher Erwärmung mit Äther wiederholt ausgezogen. Die ätherischen Auszüge wurden nach dem Verjagen des Äthers mit Wasser mehrere Male ausgekocht, wobei ein dunkles Öl zurückblieb. Beim Eindampfen dieser wässrigen Lösung schied sich das Iminopyrazol als grosser Öltropfen ab, der

allmählich zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Aufstreichen auf einen Thonscherben, nachherigen Absaugen der festgedrückten Masse mit Toluol und Krystallisation aus heissem Wasser konnte die Verbindung in reinem Zustande erhalten werden. Sie bildete dann lange farblose Nadeln, welche sich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Eissessig leicht lösten und bei 117° schmolzen.

Bei einer Löslichkeitsbestimmung nach der Methode von V. Meyer ergab sich, dass 100 ccm H_2O von 22° 0,424 g Iminopyrazol lösten. — Die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht rot gefärbt. Beim Erhitzen in Reagenzrohr destilliert die Verbindung und erstarrt im oberen Teil desselben zu langen weissen Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

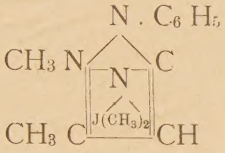
0,1036 Substanz ergaben 21 ccm N bei 20° und 749 mm Druck.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1486 Substanz ergaben 0,3823 CO_2 und 0,0894 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,59 %	70,16 %
H = 6,96 „	6,68 „
N = 22.45 „	22,84 „

Jodmethylat des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-methyliminopyrazol.



Durch Einwirkung von zwei Molekülen Jodmethyl auf Iminopyrazol in methylalkoholischer Lösung bei 100° wurde eine dunkelbraune Lösung erhalten, die nach dem Eindampfen mit absoluten Alkohol aufgenommen und in wasserfreien Äther eingetropft wurde. Es schieden sich nach längerem Stehen bräunliche Krystalldrusen ab. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Eintropfen in Äther wurden farblose Krystalle vom Smp. 182° erhalten. Als Nebenprodukt zeigten sich dunkelgrüne spitze Nadeln, die sich als Perjodid erwiesen, weil diesen schon beim Lösen in Alkohol wie auch durch schweflige Säure Jod entzogen werden konnte.

Jodbestimmung:

0,1030 Substanz ergaben nach Carius 0,0714 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 37,00 %	37,47 %

Das jodwasserstoffsaure Salz der Monomethylverbindung würde nach Berechnung 38,6% Jod enthalten. Um sicher zu gehen, dass nicht diese Verbindung oder eine Mischung von Beiden vorlag, wurde die wässrige Lösung des erhaltenen Körpers mit verdünnter Natronlauge versetzt und die Mischung darauf ausgeäthert, wobei der verdampfte Äther keinen Rückstand hinterliess.

Die alkalische Lösung wurde darauf mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Auf Zusatz von wasserfreiem Äther wurde daraus die oben beschriebene Verbindung vom Smp. 182° wieder erhalten, sodass hiernach das jodwasserstoffsaure Salz der Monomethylverbindung des Iminopyrazols ausgeschlossen war. — Letztere Verbindung durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf das Iminopyrazol darzustellen gelang nicht. Es resultierte immer das bei 182° schmelzende Ammoniumjodid. Diese Thatsache wurde durch Schütteln mit Natronlauge erwiesen. In der Kälte angestellte Versuche führten zu keinem Resultat.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Institut der Grossherzogl. Mecklenburg. Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Michaelis, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Aschersleben, im Mai 1902.

Der Verfasser.